

JP 2657740 B2 19970924 JP 9229409 A 19921008 199743

Priority Applications (No Type Date): JP 92294009 A 19921008

Patent Details:

| Patent No | Kind | Lan | Pg | Main IPC | Filing Notes |
|------------|------|-----|----|--------------|----------------------------------|
| JP 6118651 | A | | 7 | G03F-007/039 | |
| JP 2657740 | B2 | | 7 | G03F-007/075 | Previous Publ. patent JP 6118651 |

Abstract (Basic): JP 6118651 A

A new resist material consists of a positive type resist sensitive to high energy beams and capable of development with an aq alkali soln and contains (A) a siliconopolymer(s) of formula (I) and (B) an onium salt(s) of formula (II). ($x+m=1$ (x is not zero); $m=1-3$; $R=$ (substd)aromatic; $A=$ sulphonium or iodonium; $M=$ toluene sulphonate or trifluoromethane sulphonate; $p=2$ or 3). Pref the material contains (C) a dissolving inhibitor(s). Pref (B) comprises at least two onium salts.

(II) is pref phenyl(p-ethoxyphenyl)iodonium toluene sulphonate, $(p-CH_3O-C_6H_4)(C_6H_5)I + - O_3SC_7H_4CH_3$. The c is easy to purify through recrystallisation, high solubility in resist applying solvents, such as ethoxyethyl acetate, and high compatibility with (I).

USE/ADVANTAGE - The resist is sensitive high-energy beams and has high sensitivity, resolution and resistance to oxygen plasma etching. The double-layer resist consisting of an nder-layer resist and the resist of the present invention permits formation of microscopic patterns with high aspect ratios. The invention also permits micro-processing with electron beams and far UV light, esp KrF excimer laser beam.

Dwg.0/0

Title Terms: POSITIVE; TYPE; RESIST; MATERIAL; HIGH; SENSITIVE; RESOLUTION; PROCESS; ADAPT; COMPRISE; SILICONE; POLYMER; ONIUM; SALT

Derwent Class: A26; A89; G06; L03; P84; U11

International Patent Class (Main): G03F-007/039; G03F-007/075

International Patent Class (Additional): G03F-007/004; G03F-007/029; H01L-021/027

File Segment: CPI; EPI; EngPI

?t1/5/1-3

1/5/1

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

014488057 **Image available**

WPI Acc No: 2002-308760/200235

XRAM Acc No: C02-089882

XRPX Acc No: N02-241654

New polymers for resist composition comprise one or more silicon containing substituents and have molecular weight of 2000 to 1000000

Patent Assignee: SHINETSU CHEM IND CO LTD (SHIE)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|---------------|------|----------|--------------|------|----------|----------|
| JP 2001278918 | A | 20011010 | JP 200095990 | A | 20000331 | 200235 B |

Priority Applications (No Type Date): JP 200095990 A 20000331

Patent Details:

| Patent No | Kind | Lan | Pg | Main IPC | Filing Notes |
|-----------|------|-----|----|----------|--------------|
|-----------|------|-----|----|----------|--------------|

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-118651

(43)公開日 平成6年(1994)4月28日

| | | | | |
|-------------------------------|-------|---------|----------------|---------|
| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| G 0 3 F 7/039 | 5 0 1 | | | |
| 7/004 | 5 0 1 | | | |
| 7/029 | 5 0 3 | | | |
| | | 7352-4M | H 0 1 L 21/ 30 | 3 0 1 R |
| 審査請求 未請求 請求項の数3(全 7 頁) 最終頁に続く | | | | |

(21)出願番号 特願平4-294009

(22)出願日 平成4年(1992)10月8日

(71)出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号

(72)発明者 田中 啓順

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72)発明者 河合 義夫

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72)発明者 松田 維人

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(74)代理人 弁理士 中本 宏 (外2名)

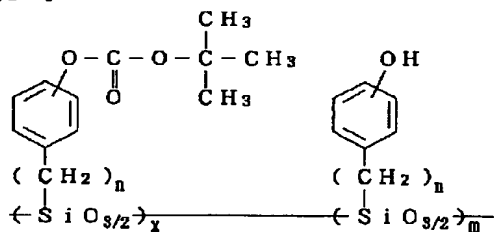
(54)【発明の名称】 ポジ型レジスト材料

(57)【要約】

【目的】 高感度、高解像性、プロセス適用性に優れた化学増幅型シリコン系ポジ型レジスト材料を提供する。

【構成】 一般式(化1)：

【化1】

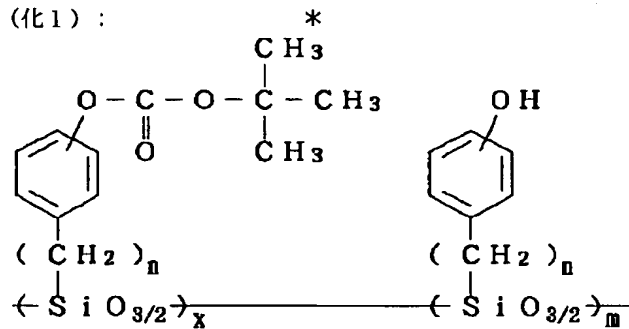


(式中 $x + m = 1$ 、 $x > 0$ 、 $n = 1, 2$ 又は 3) のシリコンポリマー、及び一般式(化2)：(R)_pAM
 [Rは同一又は異なり、(置換)芳香族基、AはS又はI、Mはトルエンスルホネート又はトリフルオロメタンスルホネート、 $p = 2$ 又は 3) のオニウム塩を含有する、レジスト材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(化1)：

*【化1】



(式中x、mはx+m=1となる数でありxが0になることはない。またnは1~3の正の整数である)で表されるシリコンポリマー(A)、オニウム塩(B)の2成分を含む、アルカリ水溶液で現像可能な高エネルギー線感応ポジ型レジストにおいて、該オニウム塩(B)が下記一般式(化2)：

【化2】(R)_pAM

(式中Rは同じでも異なってもよく芳香族基あるいは置換芳香族基を示し、Aはスルホニウムあるいはヨードニウムを示す。Mはトルエンスルホネート基あるいはトリフルオロメタンスルホネート基を示し、pは2又は3を示す)で表されるオニウム塩であることを特徴とするレジスト材料。

【請求項2】 該レジスト材料が、溶解阻害剤(C)を添加したものであることを特徴とする請求項1に記載のレジスト材料。

【請求項3】 該レジスト材料において、該オニウム塩(B)として2種類以上を使用することを特徴とする請求項1又は2に記載のレジスト材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、遠紫外線、電子線やX線等の高エネルギー線に対して高い感度を有し、アルカリ水溶液で現像することによりパターンを形成できる、微細加工技術に適したポジ型レジスト材料に関する。

【0002】

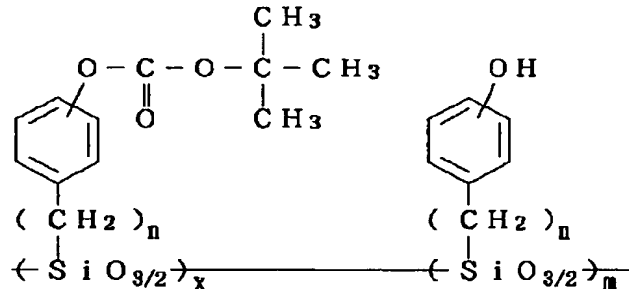
【従来の技術】LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められているが、現在汎用技術として用いられている光露光では、光源の波長に由来する本質的な解像度の限界に近付きつつある。g線(436nm)若しくはi線(365nm)を光源とする光露光では、おおよそ0.5μmのパターンルールが限界とされており、これを用いて製作したLSIの集積度は、16MビットDRAM相当までとなる。しかし、LSIの試作は既にこの段階にまできており、更なる微細化技術の開発が急務となっている。このような背景により、次世代の微細加工技術として遠紫外線リソグラフィが有望視されている。遠紫外線リソグラフィは、0.3~0.4μ

mの加工も可能であり、光吸収の小さいレジストを用いた場合、基板に対して垂直に近い側壁を有するパタンの形成が可能である。また、一括にパターンを転写することができるために、電子線リソグラフィよりもスループットの点で有利である。近年、遠紫外線の光源として高輝度なKrFエキシマレーザを利用する段になり、量産技術として用いられるには、光吸収が小さく、そして高感度なレジスト材料が要望されている。近年開発された、酸を触媒として化学増幅(chemical amplification)を行うレジスト材料[例えば、リユー(Liu)ら、ジャーナル オブ バキュームサイエンス アンド テクノロジー(J. Vac. Sci. Technol.)、第B6巻、第379頁(1988)]は、従来の高感度レジストと同等以上の感度を有し、しかも解像性が高く、ドライエッチング耐性も高い、優れた特徴を有する。そのため、遠紫外線リソグラフィには特に有望なレジスト材料である。ネガ型レジストとしてはシプリー(Shipley)社が、ノボラック樹脂とメラミン化合物と酸発生剤からなる3成分化学増幅レジスト(商品名SAL601ER7)を既に商品化している。しかし、化学増幅系のポジ型レジストはいまだ商品化されたものはない。LSIの製造工程上、配線やゲート形成などはネガ型レジストで対応できるが、コンタクトホール形成は、ネガ型レジストを用いたのではカブリやすいために微細な加工はむずかしく、ポジ型レジストがはるかに適している。そのため、高性能なポジ型レジストが強く要望されている。従来、イトー(Ito)らは、ポリヒドロキシシチレンのOH基をt-ブトキシカルボニル基(tBoc基)で保護したPBOCSTという樹脂に、オニウム塩を加えてポジ型の化学増幅レジストを開発している。しかし、用いているオニウム塩は金属成分としてアンチモンを含む[参考文献：ポリマース イン エレクトロニクス、ACS シンポジウム シリーズ(Polymers in Electronics, ACS Symposium Series)第242回(アメリカ化学会、ワシントン DC、1984)、第11頁]。基板への汚染を避けるために、一般的には、レジスト材料中の金属成分は嫌われる。そのためにPBOCSTレジストはプロセス上好ましいものではない。上野らはポリ

(p-スチレンオキシテトラヒドロピラニル)を主成分とし、酸発生剤を加えた遠紫外線ポジ型レジストを公表している(参考:第36回応用物理学学会関連連合講演会、1989年、1p-k-7)。化学増幅レジストは高感度で高解像性であることが知られているが、微細な高アスペクト比のボタンを高精度に形成することはボタンの機械的強度から困難であった。段差基板上に高アスペクト比のボタンを形成するには2層レジスト法が優れているが、化学増幅型のシリコン系ポジレジストはない。アルカリ現像するためにはヒドロキシ基やカルボキシル基などの親水性基を有するシリコン系ポリマーが必要になるが、この材料は酸により架橋反応を生ずるため、化学増幅型ポジレジストへの適用は困難であった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】以上説明したように、ノボラック樹脂やポリヒドロキシスチレンをベース樹脂*



【0006】(式中x、mはx+m=1となる数でありxが0になることはない。またnは1~3の正の整数である)で表されるシリコンポリマー(A)、オニウム塩(B)の2成分を含む、アルカリ水溶液で現像可能な高エネルギー線感応ポジ型レジストにおいて、該オニウム塩(B)が下記一般式(化2):

【0007】

【化2】(R)pAM

【0008】(式中Rは同じでも異なってもよく芳香族基あるいは置換芳香族基を示し、Aはスルホニウムあるいはヨードニウムを示す。Mはトルエンスルホネート基あるいはトリフルオロメタンスルホネート基を示し、pは2又は3を示す)で表されるオニウム塩であることを特徴とする。また必要に応じて溶解阻害剤を添加した3成分系のポジレジストであることを特徴とする。

【0009】トリフルオロメタンスルホネートあるいはトルエンスルホネートのオニウム塩としては、上記式(化2)で表される化合物には、下記式(化3)~(化7)で表される化合物:

【0010】

【化3】(C₆H₅)₃S⁺SCF₃,

【0011】

【化4】(C₆H₅)₃S⁺SCF₃,

【0012】

*とした、遠紫外線、電子線及びX線に感度を有する化学増幅系ポジ型レジストは、従来数多く発表されているが、いずれも単層レジストであり、いまだ基板段差の問題、基板からの光反射による定在液の問題、高アスペクト比のボタン形成が困難の問題があり、実用に供することがむずかしいのが現状である。本発明の目的は、2層レジスト材料であり、高感度、高解像性、プロセス適用性に優れた化学増幅型シリコン系ポジレジスト材料を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明を概説すれば、本発明はレジスト材料に関する発明であって、下記一般式(化1):

【0005】

【化1】

【化5】(C₆H₅)₃S⁺SCF₃, (C₆H₅)₃S⁺SCF₃,

【0013】

【化6】(C₆H₅)₃S⁺SCF₃, (C₆H₅)₃S⁺SCF₃,

【0014】

【化7】

(t-C₄H₉)₃S⁺SCF₃, (t-C₄H₉)₃S⁺SCF₃,

【0015】が知られている。しかし、(化3)はエチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、1-メトキシ-2-プロパノール等のレジストの塗布に好適な溶媒に対して溶解性が低いため、レジスト中に適量を混合することが困難であった。これに対しトルエンスルホネート(化6)はレジスト塗布溶媒に対する溶解性が優れる。

(化4)の溶解性は比較的良好だが、これを用いて3成分レジストを作製すると、溶解阻害剤の種類によらず、1~4μC/cm²の露光量で膜減りするものの、露光部が完全に溶解する前にネガ反転してしまい、ポジ型にはならなかった。このようなネガ反転に関しては、シュレゲルらも発表しており(参考文献;前述)、トリフルオロメタンスルホネート系のオニウム塩はtB₃O₃系溶解阻害剤を含む3成分ポジ型レジストには有用でないことが、これまでの常識であった。上記式中他のオニウム塩はいずれも有効であった。

【0016】従来、化学増幅レジスト用酸発生剤で最も

実用性のあるオニウム塩は、芳香族スルホニウム塩であるとされている(参考; 笈川ら、第37回応用物理学会関連連合講演会、1990年、28p-PD-2)。しかし、上述したように、トリフルオロメタンスルホン酸のスルホニウム塩は、レジスト塗布溶媒に対する溶解性が悪い、ボジネガ反転を生じ易いなどの問題があり、実用に供さないものがある。本発明者らは、有機のオニウム塩で、レジスト塗布溶媒への溶解性が高く、ボジネガ反転の生じないポジ型特性を示す酸発生剤を鋭意検討した。その結果、フェニル(p-メトキシフェニル)ヨードニウムトルエンスルホネート(化8)：

【0017】

【化8】 $(p-CH_3, O-C_6H_4)_2(C_6H_5)_2I^+ \cdot O_3SC_6H_4CH_3$

【0018】が良好な特性を示すことを見出した。これは結晶性で再結晶により精製することができ、酢酸エトキシエチルに代表されるレジスト塗布溶媒への溶解性がよい。また、一般式(化1)のシリコンポリマーとの相溶性も良く、30kVの加速電圧で電子線描画を行うと、多くのtBoc溶解阻害基に対して、良好な酸発生剤として機能し、D、感度が3~20 $\mu C/cm^2$ 程度になり、少なくとも72 $\mu C/cm^2$ まではボジネガ反転しなかった。本発明のレジストにおける(化8)の顔料は0.5~15wt%が好適である。0.5%未満でもポジ型のレジスト特性を示すが感度が低い。酸発生剤の含量が増加すると、レジスト感度は高感度化する傾向を示し、コントラスト(γ)は向上した。15%より多くてもポジ型のレジスト特性を示すが、含量の増加による更なる高感度化が期待できないこと、(化8)は高価な試薬であること、レジスト内の低分子成分の増加はレジスト膜の機械的強度を低下させること、等により(化8)の含量は15%以下が好適である。

【0019】トリフルオロメタンスルホネート系オニウム塩(化5)、(化7)も有効であるが、ボタン断面形状が逆テーパになる問題がある。トルエンスルホネート系オニウム塩(化8)は逆に順テーパ気味であり、トリフルオロメタンスルホネートとトルエンスルホネートの2つのオニウム塩を混合して用いた場合、ボタン形状は基板に対し垂直なボタンが得られた。特性の異なった2つのオニウム塩を混合することにより、更に良好な特性が得られた。

【0020】本発明によるところのレジスト材料は、一般式(化1)で表されるシリコンポリマーとオニウム塩からなる2成分系レジストとして使用できるばかりでなく、必要に応じて溶解阻害剤を添加した3成分系レジストとしても使用できる。3成分系レジストの場合、高感度化を図れる利点は有るが阻害剤にシリコン含有化合物を使用しないと酸素プラズマエッチング耐性を損なう問題がある。

【0021】溶解阻害剤の含量は、40wt%以下がよ

い。40%より多くては、レジストの酸素プラズマ耐性が著しく低下するため、2層レジストとして使用できなくなる。従来、発表されているポジ型レジスト用溶解阻害剤としてのtBoc化合物は、ビスフェノールAのOH基をtBoc化した材料やフロログルシンやテトラヒドロキシベンゾフェノン等をtBoc化したものでも溶解阻害剤として有用であることを見出した。

【0022】一般式(化1)で表されるシリコンポリマーはKrFエキシマレーザに対する吸収が小さいので使用することとしたが、式中のxが小さい場合、溶解阻害効果が小さいため、阻害剤を添加することが必要不可欠となる。xが大きくなるとポリマーのアルカリ溶解性が低下するため、阻害剤は不要となる。xは0.05~0.5が好ましい。0.5未満では溶解阻害効果が小さく、0.5超ではシリコン含有量低下に伴い、酸素プラズマエッチング耐性が低下する問題がある。0.5超ではアルカリ水溶液への溶解性が極度に低下するため、一般に使用されている現像液では感度が極度に低下する。

【0023】なお、OH基のtBoc化はペプチド合成では良く用いられる官能基の保護方法であり、ピリジン溶液中で二炭酸ジ-tブチルと反応させることにより簡単にを行うことができる。

【0024】本発明のレジストを用いたボタン形成は以下のようにして行うことができる。まず、シリコン基板上に下層レジストとして厚い有機ポリマー層を形成したのち、本発明のレジストの溶液をその上にスピン塗布し、プリベークを行い、高エネルギー線を照射する。この際、酸発生剤が分解して酸を生成する。露光後熱処理(post exposure baking; PEB)を行うことにより、酸を触媒としてtBoc基が分解し、溶解阻害効果が消失する。アルカリ水溶液で現像し、水でリンスすることによりポジ型ボタンを下層レジスト上に形成できる。下層レジストはノボラック樹脂系ポジ型フォトリソレジストを使用でき、基板上に塗布したのち、200℃で1時間ハードベイクすることにより、シリコン系レジストとのインターミキシングを防ぐことができる。

【0025】以下に本発明で使用する原料の合成例を示すが、これらに限定されない。

【0026】合成例1

ポリヒドロキシフェニルアルキルシルセスキオキサンの合成

a) o-ヒドロキシフェニルプロピルシルセスキオキサン

反応器に600mlの水を仕込み30℃でかくはんしながらo-メトキシフェニルプロピルトリクロロシラン283.5g(1mole)及び300mlトルエンの混合液を2時間で滴下、加水分解した。分液操作により水層を除去したのち、有機層をエバポレータにより溶媒留去した。その濃縮液を減圧下200℃で2時間加熱し、重合し

た。重合物にアセトニトリル200gを加えて溶解し、その溶液中に60℃以下でトリメチルシリルアイオダイド240gを滴下し、60℃で10時間反応させた。反応終了後水200gを加えて加水分解したのち、デカントによりポリマー層を得た。そのポリマー層を真空乾燥することにより、ポリ α -ヒドロキシフェニルプロピルシルセスキオキサン192gが得られた。

【0027】b) p -ヒドロキシフェニルエチルシルセスキオキサン

a) の α -ヒドロキシフェニルプロピルトリクロロシランの代わりに p -メトキシフェニルエチルトリクロロシランを使用した他は合成例1a)と同様に行ったところ、ポリ p -ヒドロキシフェニルエチルシルセスキオキサンが186g得られた。

【0028】c) p -ヒドロキシベンジルセスキオキサン

α -メトキシフェニルプロピルトリクロロシランの代わりにエトキシベンジルトリクロロシランを使用した他は合成例1a)と同様に行ったところ、ポリ p -ヒドロキシ*

ベース樹脂(合成例2)

フェニル(p -メトキシフェニル)ヨードニウムトシレート

1-メトキシ-2-プロパノール

からなるレジスト溶液をシリコン基板に2000rpmでスピン塗布し、ホットプレート上に85℃で1分間ブリベークした。膜厚は0.4 μ mであった。KrFエキシマレーザあるいは加速電圧30kVの電子線で描画したのち、85℃で2分間PEBを行った。2.4%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)の水溶液で1分間現像を行い、水で30秒間リンスした。ポジ型の特性を示し、D₀感度は6 μ C/cm²であった。電子線に代えて、遠紫外線であるKrFエキシマレーザ光(波長248nm)で評価した場合のD₀感度は15mJ/cm²であった。PEBを85℃で5分間行った場合は、電子線感度は4.5 μ C/cm²であった。ここで用いたベース樹脂は、現像液に対して35nm/sの溶解速度を示した。本レジストは未露光部は約1.5nm/sの溶解速度を有し、露光部はPEB後、23nm/sの溶解速度を有した。KrFエキシマレーザ露光で

*ベンジルシルセスキオキサンが165g得られた。

【0029】合成例2

ポリヒドロキシフェニルアルキルシルセスキオキサンの t -ブチルカーボネート化

ポリヒドロキシベンジルシルセスキオキサン[合成例1c)]7gをピリジン40mlに溶解させ45℃でかくはんしながら二炭酸ジ- t -ブチルを1g(約20mole%)添加した。添加と同時にガスが発生するが、N₂気流中で1時間反応させた。濃塩酸20gを含む水1リットルに反応液を滴下し、白色の沈殿を得た。ろ過したのち、アセトン50mlに沈殿を溶解させ、水1リットルに滴下した。沈殿をろ過したのち、40℃以下で真空乾燥したところ、 t -ブチルカーボネート化された、ポリヒドロキシベンジルシルセスキオキサンが7g得られた。

【0030】

【実施例】本発明を以下の実施例で説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

【0031】実施例1

96重量部

4重量部

700重量部

は、0.25 μ mライン&スペースパターンやホールパターンが解像し、垂直な側壁を持つパターンが形成できた。また、電子線描画では0.1 μ mが解像した。

【0032】実施例2~12

実施例1におけるオニウム塩フェニル(p -メトキシフェニル)ヨードニウムトシレートに代えて、下記表1のオニウム塩を使用し、実施例1と同様の方法でKrFレジスト特性を評価した。トシレート系よりもトリフルオロメタンスルホネート系の方が高感度であった。しかしながら、トシレート系はPEB温度を高くした場合でもオーバーハング形状になりにくい。解像性については、いずれも0.25 μ m幅のパターンをKrFエキシマレーザで分離解像できた。

【0033】

【表1】

表 1

| 実施例 | オニウム塩 | 感度 mJ/cm ² |
|-----|---|--------------------------|
| 1 | フェニル (p-メトキシフェニル) I ⁺ Ts | 15 |
| 2 | フェニル (p-フルオロフェニル) I ⁺ Ts | 25 |
| 3 | フェニル (p-ヒドロキシフェニル) I ⁺ Ts | 15 |
| 4 | ジフェニル (p-フルオロフェニル) S ⁺ Ts | 20 |
| 5 | ジフェニル (p-ヒドロキシフェニル) S ⁺ Ts | 20 |
| 6 | ジフェニル (p-チオフェノキシフェニル) S ⁺ Ts | 50 |
| 7 | ジ (t-ブチルフェニル) I ⁺ Tf | 10 |
| 8 | フェニル (p-メトキシフェニル) I ⁺ Tf | 10 |
| 9 | ジフェニル (p-フルオロフェニル) S ⁺ Tf | 15 |
| 10 | ジフェニル (p-ヒドロキシフェニル) S ⁺ Tf | 15 |
| 11 | ジフェニル (p-チオフェノキシフェニル) S ⁺ Tf | 40 |
| 12 | フェニル (p-ヒドロキシフェニル) I ⁺ Tf | 10 |

【0034】Ts：トシレート (p-トルエンスルホネート) 30* マレーザによるレジスト特性を検討した。表2に結果を示す。基本的には、85℃で2分間PEBし、現像は

Tf：トリフレート (トリフルオロメタンスルホネート)

2.4% TMAH水溶液を用いて1分間行った。いずれも、0.25μm幅のボタンが解像できた。

【0035】実施例13~15

ベース樹脂、オニウム塩 (実施例1と同じ) を含むレジスト溶液を用い、各成分の分率を変えて、KrFエキシマ

【0036】

【表2】

表 2

| 実施例 | ベース樹脂 | オニウム塩 | D ₀ mJ/cm ² |
|-----|-------|-------|-----------------------------------|
| 13 | 90 | 10 | 5 |
| 14 | 93 | 7 | 8 |
| 15 | 97 | 3 | 20 |

【0037】オニウム塩：フェニル (p-メトキシフェニル) ※ヨードニウムトシレート
ニル) ※ 【0038】実施例16

ベース樹脂 (合成例2)

82重量部

2,2-ビス [p- (t-ブトキシカルボニルオキシ)

フェニル] プロパン

14重量部

フェニル (p-メトキシフェニル) ヨードニウムトシレート

4重量部

1-メトキシ-2-プロパノール

からなるレジスト溶液をシリコン基板に2000rpmでスピン塗布し、ホットプレート上にて85℃で1分間ブリベークした。膜厚は0.4μmであった。KrFエキシマレーザあるいは加速電圧30kVの電子線で描画したのち、85℃で2分間PEBを行った。2.4%のTMAHの水溶液で1分間現像を行い、水で30秒間リンスした。ポジ型の特性を示し、D。感度は4μC/cm²であった。電子線に代えて、遠紫外線であるKrF*

ベース樹脂(合成例2)

フェニル(p-メトキシフェニル)ヨードニウムトリフレート

ジ(p-ヒドロキシフェニル)フェニルスルホニウムトリフレート

1-メトキシ-2-プロパノール

からなるレジスト溶液をシリコン基板に2000rpmでスピン塗布し、ホットプレート上にて85℃で1分間ブリベークした。実施例1と同様の方法でレジスト特性を評価した結果、電子線感度は4μC/cm²であった。KrFエキシマレーザ光での感度は共に12mJ/cm²であった。この結果から、実施例1と比較して、20 酸発生剤を混合することにより高感度となった。

【0040】実施例18及び19

実施例1のベース樹脂に代えて、o-ヒドロキシフェニルプロピルシルセスキオキサン[合成例1a)]を合成例2と同様の方法でtBOC化したもの(実施例18)、p-ヒドロキシフェニルエチルシルセスキオキサン[合成例1b)]を合成例2と同様の方法でtBOC化したもの(実施例19)を用いて、実施例1と同様にレジスト溶液を調整した。実施例1と同様の方法でレ

ジスト特性を評価した結果、いずれも同じ感度、解像性で

あった。
【0041】実施例20
シリコンウェハに下層レジストとしてOFPR800(東京応化社製)を2μmの厚さに塗布し、200℃で1時間加熱し、硬化させた。この下層レジストの上に実施例1のレジストを実施例1と同様の方法で約0.4μm厚さに塗布し、ブリベークした。実施例1と同様に電子線あるいはKrFエキシマレーザで露光及び現像し、※

700重量部

*エキシマレーザ光(波長248nm)で評価した場合のD。感度は12mJ/cm²であった。KrFエキシマレーザ露光では、0.25μmライン&スペースパターンやホールパターンが解像し、垂直な側壁を持つパターンが形成できた。また、電子線描画では0.1μmが解像した。溶解阻害剤を添加した方が高感度であった。

【0039】実施例17

96重量部

2重量部

2重量部

700重量部

※パターンを下層レジスト上に形成した。その後、平行平板型スパッタエッチング装置で酸素ガスをエッチャントガスとしてエッチングを行った。下層レジスト上のエッチング速度が150nm/minであるのに対し実施例1の組成のレジストは3nm/min以下であった。15分間エッチングすることにより、レジストに覆われていない部分の下層レジストは完全に消失し、2μm以上の厚さの2層レジストパターンが形成できた。KrF露光では0.25μm、電子線露光では0.1μmのパターンが高アスペクト比で形成できた。このエッチング条件を以下に示す。

ガス流量:50SCCM, ガス圧:1.3Pa

r f パワー:50W, d c バイアス:450V

【0042】

【発明の効果】本発明により得られるポジ型レジストは、高エネルギー線に感応し、感度、解像性、酸素プラズマエッチング耐性に優れている。このため、下層レジスト上に本発明のレジストを塗布した2層レジストは微細なパターンを高アスペクト比で形成できる特徴を有する。これらより、特に電子線や遠紫外線による微細加工に有用である。特にKrFエキシマレーザの露光波長での吸収が小さいため、微細でしかも基板に対し垂直なパターンを容易に形成できる特徴がある。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

G03F 7/075

H01L 21/027

識別記号

511

521

庁内整理番号

F I

技術表示箇所